

EV 日本国特許庁

14.10.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年10月16日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第295819号

出願人

Applicant(s):

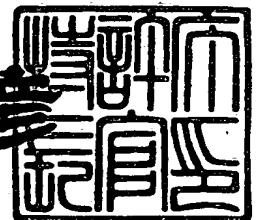
花王株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3079382

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP98-0787

【提出日】 平成10年10月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 11/00

【発明の名称】 単核性洗剤粒子の製法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 窪田 輝夫

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 高谷 仁

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 山下 博之

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特平 10-295819

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単核性洗剤粒子の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 工程 (A) : 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 400 g/L 以上、および粒子強度が 50 kg/cm^2 以上のベース顆粒と、該ベース顆粒 100 重量部に対して 20~100 重量部の界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び工程 (B) : 工程 (A) で得られる混合物と、該混合物 100 重量部に対して 5~100 重量部の微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子を得る工程、を含む、粒子成長度が 1.5 以下で、嵩密度が 500 g/L 以上である単核性洗剤粒子の製法。

【請求項 2】 工程 (A) において、攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が 0.5~8、該混合機に更に解砕翼が具備されている場合は該解砕翼を実質的に回転させない混合条件にて混合操作を行う請求項 1 記載の製法。

【請求項 3】 工程 (B) において、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が 2 以上、該解砕翼のフルード数が 200 以上の混合条件にて混合操作を行う請求項 1 又は 2 記載の製法。

【請求項 4】 工程 (A) で得られる混合物の形態が、ファニキュラー II 域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかである請求項 1~3 いずれか記載の製法。

【請求項 5】 界面活性剤組成物が、非イオン性界面活性剤、該非イオン性界面活性剤 100 重量部に対して 0~300 重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び該非イオン性界面活性剤 100 重量部に対して 1~100 重量部の、該非イオン性界面活性剤の固定化剤を含有する請求項 1~4 いずれか記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は界面活性剤組成物を添加してなる単核性洗剤粒子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非イオン性界面活性剤等の液状の界面活性剤を粉末洗剤として用いるための方法としては、液状の界面活性剤を粉体に担持させる方法がある。

【0003】

特開昭52-110710号公報には、多孔質外面と骨格内部構造を有する基剤ビーズの内部に液体又は液化可能な有機物質を配置させ、該ビーズ表面には非イオン性洗剤が実質上存在しない顆粒状洗剤が開示されている。しかしながら、この技術では該ビーズが吸油可能な量以上の液状成分を配合することができず、しかも界面活性剤の配合量が増加すると粒子表面に液が残存し易く、流動性が悪化する傾向があるために、本技術によっては界面活性剤の配合量を高めることができない。

【0004】

特開平5-209200号公報には、非イオン性界面活性剤を主基剤とする混合物を洗剤原料として用い、そして攪拌羽根を備え、攪拌羽根と器壁との間にクリアランスを有する攪拌混合機の壁に洗剤原料の付着層を形成させ、攪拌羽根により嵩密度を高めつつ造粒する非イオン性洗剤粒子の製法が開示されている。しかしながら、この技術は工程が繁雑であり、界面活性剤の配合量の変動すると洗剤粒子の粒径が変動する。さらにこの技術は、当然のことながら機内での洗剤原料の付着も顕著であり、その付着状況によっても洗剤粒子の粒径や嵩密度に変動をきたす。

【0005】

したがって、品質の安定した製品を生産するためには、該非イオン性界面活性剤の配合量の変動に対して安定した品質の製品を得るという粉末洗剤の製法を構築することは極めて重要である。取り分け、液状界面活性剤の含有量の高い粉末洗剤は洗浄性能に優れているが、上記の理由により、品質の安定した製品を生産することは困難であり、多量配合による粉末物性の悪化の問題も未解決であった

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、界面活性剤組成物を含有する単核性洗剤粒子の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、ベース顆粒の選択により平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る単核性洗剤粒子を高収率で得る製法を提供することにある。さらに本発明の課題は、該洗剤粒子の流動性等の粉末物性が良好で、かつ界面活性剤組成物の多量配合が可能な単核性洗剤粒子の製法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

工程(A)：平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、高密度が 400 g/L 以上、および粒子強度が 50 kg/cm^2 以上のベース顆粒と、該ベース顆粒100重量部に対して20～100重量部の界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び

工程(B)：工程(A)で得られる混合物と、該混合物100重量部に対して5～100重量部の微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子を得る工程、

を含む、粒子成長度が1.5以下で、高密度が 500 g/L 以上である単核性洗剤粒子の製法、に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

1. ベース顆粒

本明細書において「ベース顆粒」とは、平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、高密度が 400 g/L 以上、および粒子強度が 50 kg/cm^2 以上の顆粒である。

【0009】

ベース顆粒の平均粒径は、溶解性並びに流動性に優れた単核性洗剤粒子が得ら

れる点で $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $180 \sim 350 \mu\text{m}$ である。嵩密度はコンパクト化の点から 400 g/L 以上、好ましくは 500 g/L 以上である。溶解性の点から 1500 g/L 以下が好ましく、 1200 g/L 以下が更に好ましい。粒子強度は 50 kg/cm^2 以上であり、単核性洗剤粒子の安定生産性の点から 100 kg/cm^2 以上が好ましく、 200 kg/cm^2 以上が更に好ましい。溶解性の点から 5000 kg/cm^2 以下が好ましく、 3000 kg/cm^2 以下が更に好ましい。ベース顆粒の粒子強度がこの範囲であれば、該ベース顆粒の工程(A)での混合時の崩壊が実質的に抑制される。

【0010】

平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩を用いて試料を5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定する。

嵩密度は、JIS K 3362により規定された方法で測定する。

【0011】

粒子強度の測定法は、下記の通りである。

内径 3 cm ×高さ 8 cm の円柱状の容器に試料 20 g を入れ、30回タッピングを行い、その時の試料高さを測定する。その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を 10 mm/min の速度で加圧し、荷重-変位曲線の測定を行い、変位率が5%以下での直線部における傾きを初期試料高さ及び加圧面積で除した値を粒子強度とする。

【0012】

本発明におけるベース顆粒は、一般に洗剤に配合され、水中で溶解又は分散する物質の顆粒であればよく、例えば、トリポリリン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、結晶性アルミノケイ酸塩、クエン酸塩といったアルカリ性を呈する粒子；芒硝、食塩、クエン酸といった中性又は酸性を呈する粒子；又は各種洗剤ビルダーを含有する水スラリーを噴霧乾燥等により乾燥した粒子が挙げられる。ベース顆粒は単独成分のみで構成されていても良く、複数成分から構成されていても良い。

【0013】

その中でも、洗剤ビルダーを含有する水スラリーを乾燥した粒子が、界面活性

剤組成物の配合量を多くできるという点から顆粒として好ましい。このようなベース顆粒は、例えば、水不溶性無機物、水溶性ポリマー、及び水溶性塩類を含む水スラリーであって、各成分の含有量が該水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、20～90重量%、2～30重量%、5～7.8重量%である水スラリーを噴霧乾燥して得ることができる。上記組成範囲において、乾燥方法並びに乾燥条件の調整により、ベース顆粒の粒子強度、嵩密度、平均粒径の制御が可能となる。

【0014】

ここで、水不溶性無機物としては、結晶性又は非晶質のアルミノケイ酸塩；二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられる。水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。水溶性塩類としては、炭酸根、炭酸水素根、硫酸根、亜硫酸根、硫酸水素根、塩酸根、又はリン酸根等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性の無機塩類や、クエン酸やフマル酸塩などの低分子量の水溶性有機塩類等が挙げられる。

【0015】

水スラリー中の水不溶性無機物、水溶性ポリマー、及び水溶性塩類の含有量は、水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、30～75重量%、3～20重量%、10～67重量%の範囲がより好ましく、40～70重量%、5～20重量%、20～55重量%の範囲が特に好ましい。

【0016】

2. 界面活性剤組成物

界面活性剤組成物は、例えば工程(A)の混合操作時において液状を呈する界面活性剤を含有してなる組成物が挙げられる。したがって、混合操作時の温度にて液体の界面活性剤だけでなく、該温度にて固体の界面活性剤であっても、それを適当な媒体に溶解又は分散させて溶液又は懸濁液として得ることができるものであれば、かかる界面活性剤も本工程において使用することができる。

【0017】

界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界

面活性剤、陽イオン性界面活性剤を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、本明細書において界面活性剤組成物の一つの態様として、非イオン性界面活性剤、該非イオン性界面活性剤100重量部に対して0～300重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤、及び該非イオン性界面活性剤100重量部に対して1～100重量部の、該非イオン性界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物を挙げることができる。硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤は、より好ましくは非イオン性界面活性剤100重量部に対して20～200重量部である。かかる組成の界面活性剤組成物は、望ましい泡立ち性や洗浄性能を得られることから、より好ましい。

【0018】

本明細書において「固定化剤」とは、常温で液状の非イオン性界面活性剤の流動性を抑え、かつ、かかる非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物が流動性を失った状態での硬度を著しく高めることができる基剤を意味する。かかる固定化剤としては、例えば、脂肪酸塩、ヒドロキシ脂肪酸塩、アルキルリン酸塩等の陰イオン性界面活性剤等、ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキル型非イオン性化合物、ポリエーテル系非イオン性化合物等が挙げられる。固定化剤は、より好ましくは非イオン性界面活性剤100重量部に対して5～50重量部である。固定化剤を含有する界面活性剤組成物を使用することにより、常温での保存時における界面活性剤のシミ出しを抑制することができる。

【0019】

界面活性剤組成物の配合量は、洗浄力を発揮させる観点から、ベース顆粒100重量部に対して20重量部以上であり、好ましくは25重量部以上、更に好ましくは30重量部以上である。溶解性及び流動性の観点から、ベース顆粒100重量部に対して100重量部以下であり、好ましくは80重量部以下、更に好ましくは70重量部以下である。

【0020】

3. ベース顆粒以外の粉体原料

本明細書で言う「ベース顆粒以外の粉体原料」とは、常温で粉末の洗浄力強化

剤又は吸油剤を意味する。具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能のいずれも有する基剤等や、金属イオン封鎖能は低いが高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノケイ酸塩等が挙げられる。かかる粉体原料を所望によりベース顆粒と併用することで、界面活性剤組成物の高配合化及び混合機内への混合物の付着の低減化が達成され、また、洗浄力の向上を図ることもできる。

【0021】

ベース顆粒以外の粉体原料は所望により工程（A）で配合して混合される。その場合の配合量は、所定の効果を発揮させる観点から、ベース顆粒100重量部に対して好ましくは1重量部以上、より好ましくは3重量部以上である。また、溶解性の観点から、ベース顆粒100重量部に対して好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。

【0022】

4. 微粉体

本明細書において、「微粉体」とは単核性洗剤粒子の表面に被覆され、洗剤粒子の流動性を向上させるために配合する粉体であり、高いイオン交換能や高いアルカリ能を有するものが、洗浄面から好ましい。具体的には、アルミノケイ酸塩が好ましい。アルミノケイ酸塩以外では、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性ケイ酸塩化合物等のケイ酸塩化合物のような無機微粉体も好ましい。また、一次粒子が $10\mu\text{m}$ 以下の金属石鹸も同様に用いることができる。

【0023】

微粉体は、単核性洗剤粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子の流動性が向上する点で、その一次粒子の平均粒径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ のものが好ましい。該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、又は顕微鏡観察により測定できる。

【0024】

微粉体の使用量としては、単核性粒子を得る観点から、工程（A）で得られる

混合物 100 重量部に対して 5 重量部以上であり、10 重量部以上がより好ましい。また、流動性の観点から、100 重量部以下であり、75 重量部以下が好ましく、50 重量部以下が特に好ましい。

【0025】

5. 単核性洗剤粒子の製法

5-1. 工程 (A)

工程 (A) における混合条件は、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件を選択すれば良い。例えば、攪拌翼を具備する混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制させる観点から、機内に具備された攪拌翼のフルード数が好ましくは 8 以下、更に好ましくは 4 以下、特に好ましくは 2 以下である。混合の効率性の観点から、該フルード数は、好ましくは 0.5 以上、更に好ましくは 0.8 以上である。

【0026】

さらに、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いても良い。かかる混合機を用いて粉体と液体を混合する場合、従来では混合を促進する点から該解砕翼を高速回転させることが通例であった。しかしながら本発明においては、かかる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、解砕翼を実質的に回転させないことが好ましい。解砕翼を実質的に回転させないとは、該解砕翼を全く回転させないこと、又は該解砕翼の形状、大きさ等を鑑みて、ベース顆粒を崩壊させない範囲内で、該解砕翼近傍の各種原料の滞留を防止する目的で該解砕翼を回転させることをいう。具体的には連続的に該解砕翼を回転させる場合はフルード数として 200 以下、好ましくは 100 以下、間欠的に回転させる場合、フルード数は特に制限されない。このような条件で混合することにより、ベース顆粒を実質的に崩壊させることなく混合物を得ることができる。本明細書において、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめないとは、混合物中でベース顆粒の 70% 以上がその形態を維持していることであり、その確認方法として、例えば得られた混合物を有機溶媒を用いて可溶分を抽出した後の粒子を観察する方法が挙げられる。

【0027】

本明細書で定義されるフルード数は以下の式で算出する。

$$\text{フルード数} = V^2 / (R \times g)$$

ここで、V：攪拌翼又は解砕翼の先端の周速 [m/s]

R：攪拌翼又は解砕翼の回転半径 [m]

g：重力加速度 [m/s²]

【0028】

混合時の機内温度は、ベース顆粒の崩壊を実質的に抑制しながら界面活性剤組成物とベース顆粒を効率的に混合できる温度が好ましい。例えば、混合する界面活性剤組成物の流動点以上が好ましく、流動点の10℃以上がより好ましく、流動点の20℃以上が特に好ましい。また、混合時間は2～10分程度が好ましい。機内温度の調整はジャケット等に冷水や温水を流すことにより行うことができる。そのため、混合に用いる装置はジャケットを備えた構造のものが好ましい。界面活性剤組成物の流動点は、JIS K 2269の方法により測定される値である。

【0029】

界面活性剤組成物とベース顆粒の混合方法としては、回分式でも連続式でも良い。回分式で混合する場合、予めベース顆粒を混合機に仕込んだ後、界面活性剤組成物を液体状態で添加することが好ましく、特に液体状態の界面活性剤組成物を噴霧して供給することが好ましい。供給する界面活性剤組成物の温度は、界面活性剤組成物の流動点の10℃以上が好ましく、流動点の20℃以上が更に好ましい。

【0030】

回分式で混合を行う場合、本願を満足できる混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば(1)混合槽で内部に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー：例えばヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、バーチカルグラニュレーター（（株）パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）等、(2)円筒型又は半円筒型の固定された容器内でスパイラルを形成したリボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー、リボンミキサー（日和機械工業（株）製）、バッチニ

ーダー（佐竹化学機械工業（株）製）等、（3）コニカル状の容器に沿ってスクリュウが容器の壁と平行の軸を中心として自転しながら公転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製）等がある。

上記の混合機の中で特に好ましくは、横型の混合槽で円筒状の混合槽内の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサーであり、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシエアミキサー（太平洋機工（株）製）等がある。

【0031】

また、連続式で混合を行う場合、本願を満足できる連続式混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば上記の混合機のうちで連続型の装置を用いてベース顆粒と界面活性剤組成物とを混合させてもよい。

【0032】

粉体と液体の混合物の形態は、粉体工学用語辞典（日刊工業新聞社、昭和56年発行）等の文献に記載されており、表1に要約する。工程（A）で得られる混合物の形態は、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであることがより好ましい。混合物のこのような形態は、混合物中の界面活性剤組成物がベース顆粒が担持可能な量以上存在していることを意味する。混合物をこのような形態とすることにより、ペンデュラー域、ファニキュラーI域に比べて界面活性剤組成物を高配合できるだけでなく、混合物の形態をホイップ状にすることができ、その結果、ベース顆粒間に働くせん断力（混練抵抗）を低減させることができる。そのため、ベース顆粒の崩壊を抑制できる。また、混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであれば、微粉体による表面被覆効果が効率的に発揮されるため、流動性に優れた単核性洗剤粒子が得られる。混合物がどの領域の形態であるかの確認はルーペ等により行うことができる。

【0033】

【表 1】

表 1

	混合物の形態				
	ペンデュラー域	ファニキュラー I 域	ファニキュラー II 域	キャピラリー域	スラリー域
固 体	連 続	連 続	連 続	不連続	不連続
液 体	不連続	連 続	連 続	連 続	連 続
気 体	連 続	連 続	不連続	な し	な し

【0034】

混合物の形態を、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかとするには、ベース顆粒の担持可能な量を鑑み、界面活性剤組成物の量を適宜調整すれば良い。

【0035】

また、ベース顆粒以外の粉体原料を工程（A）で配合する場合、該粉体原料は、界面活性剤組成物を添加する前に混合機に仕込むのが好ましい。粉体原料を配合した場合の混合条件は、ベース顆粒と界面活性剤組成物とを混合する場合と同様の条件であることが好ましい。

【0036】

5-2. 工程（B）

本工程において、微粉体と工程（A）で得られる混合物とを混合させることで、微粉体が該混合物（界面活性剤組成物を含有するベース顆粒）の表面を被覆し、流動性に優れた単核性洗剤粒子が得られる。混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域、及びスラリー域である様な、界面活性剤組成物が連続相を形成している場合は、微粉体は混合初期において連続相を断ち切る粉碎助剤としての機能を有する。

【0037】

混合時の機内温度は、ベース顆粒の崩壊を抑制しながら微粉体による被覆を効率的に実施できる温度が好ましい。例えば、工程（A）で添加した界面活性剤組

成物の流動点の10℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましい。また、該界面活性剤の熱安定性の観点から、機内温度は95℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。混合時間は、0.5～3分程度が好ましい。

【0038】

工程（B）における混合条件は、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持する混合条件を選択すれば良い。好ましい混合条件としては、攪拌翼と解砕翼を両方具備した混合機を用いることであり、かかる混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、機内に具備された攪拌翼のフルード数を好ましくは10以下、更に好ましくは7以下とする。微粉体との混合、微粉体との分散の効率性の観点から、該フルード数を、好ましくは2以上、更に好ましくは3以上とする。さらに、微粉体との混合、微粉体の分散の効率性の観点から、解砕翼のフルード数としては200以上が好ましく、500以上が更に好ましい。ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、該フルード数としては8000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。フルード数がこの範囲であれば、流動性の優れた単核性洗剤粒子を得ることができる。本明細書において、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持するとは、得られた洗剤粒子の70%以上が1個のベース顆粒から構成され、且つそのベース顆粒が崩壊していないことを意味する。その確認方法としては、工程（A）の場合と同様の手法を用いることができる。

【0039】

好ましい混合機としては、工程（A）で例示した混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが挙げられる。このような混合機を用いた場合には工程（A）と工程（B）を同一の装置を用いて行うことができるので、設備の簡略化の観点から好ましく、そのような装置としてレディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）等が挙げられる。

【0040】

6. 単核性洗剤粒子

本発明の製法により得られる単核性洗剤粒子とは、ベース顆粒を核として製造された洗剤粒子であって、実質的に1個の洗剤粒子の中に1個のベース顆粒を核

として有する洗剤粒子をいう。

【0041】

洗剤粒子の単核性を表す指標として、下式で定義される粒子成長度を用いることができる。本発明における単核性洗剤粒子は、粒子成長度が1.5以下、好ましくは1.3以下である。

粒子成長度 = (最終の洗剤粒子の平均粒径) / (ベース顆粒の平均粒径)

最終の洗剤粒子とは、工程(B)を経て得られる洗剤粒子をいう。

【0042】

かかる単核性洗剤粒子は粒子間の凝集が抑制されているため、所望の粒径範囲外の粒子(凝集粒子)が生成することなく、高収率で所望の洗剤が得られるという利点を有する。

【0043】

ベース顆粒が噴霧乾燥粒子の場合、本発明の製法により得られる単核性洗剤粒子は高速溶解性を実現することができる。高速溶解性とは、以下の方法で算出される洗剤粒子の溶解率が90%以上である性質を言う。

【0044】

5℃に冷却した、71.2 mg CaCO₃ / Lに相当する1 Lの硬水(Ca / Mgのモル比 = 7 / 3)を1 Lビーカー(内径105 mm、高さ150 mmの円筒型、例えば岩城硝子社製1 Lガラスビーカー)の中に満たす。ウォーターバスにて5℃の水温を保った状態で、攪拌子(長さ35 mm、直径8 mm、例えば型式: ADVANTEC社製、テフロン丸型細型)にて水深に対する渦巻きの深さが略1 / 3となる回転数(800 rpm)で攪拌する。1.00 gとなるように秤量した洗剤粒子を攪拌下に前記硬水中に投入・分散させ、攪拌を続ける。投入から60秒後にビーカー中の洗剤粒子分散液を重量既知のJIS Z 8801 (ASTM No. 200に相当)規定の目開き74 μmの標準篩(直径100 mm)で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤粒子を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。なお、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を10 ± 2秒とする。回収した洗剤粒子の溶残物を105℃に加熱した電気乾燥機にて1時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター(25℃)内で30分間保持

して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量を求める。そして、次式によって洗剤粒子の溶解率(%)を算出する。なお、重量の測定は精密天秤を用いて行うこととする。

【0045】

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100$$

S：洗剤粒子の投入重量(g)

T：篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量(g)

【0046】

単核性洗剤粒子の高密度は500g/L以上であり、好ましくは500~1000g/L、より好ましくは600~1000g/L、特に好ましくは650~850g/Lである。高密度の測定方法はベース顆粒と同様である。

【0047】

単核性洗剤粒子の平均粒径は、好ましくは150~500μm、より好ましくは180~350μmである。平均粒径の測定方法はベース顆粒と同様である。

【0048】

単核性洗剤粒子の流動性は、流動時間として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましい。流動時間は、JIS K 3362により規定された高密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

【0049】

単核性洗剤粒子の収率は、平均粒径を測定した際に1000μmの篩目を通過した試料の重量分率から求められる。かかる収率は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

【0050】

【実施例】

実施例1

下記の製法に従い洗剤粒子を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）に表2記載のベース顆粒100重量部（20kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸

の回転数：60 rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L／分で流した。そこに、80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120 rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600 rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子の組成、物性を表2に示す。

【0051】

【表 2】

表 2

組 成 (重 量 部)		実 施 例										比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	1	2	3
界面活性	界面活性剤組成物 1	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	30
剤組成物	界面活性剤組成物 2	50	50	30	70	55	—	30	50	50	—	—	—	—
ベース	噴霧乾燥粒子	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	—	—	100
顆粒	炭酸ナトリウム *1)	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
粉体原料	炭酸ナトリウム *2)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	結晶性シリケート *3)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	結晶性アルミナ/ケイ酸塩 *4)	—	50	—	—	50	50	—	—	—	—	—	—	—
微粉体	無定型アルミナ/ケイ酸塩 *5)	15	—	10	30	—	—	15	15	15	—	—	—	—
平均粒径 [μm]		245	260	235	290	250	230	275	415	380	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
粒子成長度		1.09	1.16	1.04	1.29	1.11	1.02	1.07	1.84	1.69	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
収率 [%]		98.6	98.5	99.4	96.8	98.2	98.9	98.8	84.3	78.5	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
嵩密度 [g/L]		710	770	640	690	780	780	880	780	720	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
流動性 [s]		6.4	6.5	6.6	5.9	6.1	6.0	6.2	5.8	11.5	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
溶解率 [%]		93	—	—	—	—	—	—	65	72	—	—	—	—

* 1) : デンソス灰 (セトラム 硝子 (株) 製)、平均粒径 290 μm、

嵩密度 980 g/L、粒子強度 2300 kg/cm²

* 2) : ライト灰 (セトラム 硝子 (株) 製)、平均粒径 100 μm

* 3) : Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅) (アリゾナ社製) を平均粒径 8 μm に粉砕したもの

* 4) : ゼオライト 4A 型、平均粒径 3.5 μm

* 5) : 特開平 9-132794 号公報記載の調製例 2 を平均粒径 8 μm に粉砕したもの

【0052】

実施例 2 ~ 7

表 2 記載の組成にて実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒

子の物性を表 2 に示す。なお、実施例 5 において、粉体原料はベース顆粒と同時に投入した。

【0053】

微粉体混合前の混合物の形態に関して、ルーペによる観察から判断した結果、実施例 3 の混合物の形態はペンデュラー域であり、実施例 1～2、5～7 の混合物の形態はファニキュラー II 域、実施例 4 はキャピラリー域であった。実施例 4 と 5 の洗剤粒子は実施例 3 の洗剤粒子よりも洗浄力に優れていた。また、実施例 1 の洗剤粒子は高速溶解性を有していた。また、実施例 1～5、7 の洗剤粒子は実施例 6 の洗剤粒子よりも界面活性剤組成物のシミ出し防止性に優れていた。

粒子成長度のデータから、実施例 1～7 において得られた洗剤粒子はいずれも単核性洗剤粒子であることが分かった。

【0054】

また、得られた洗剤粒子から有機溶媒を用いて可溶物を抽出・除去して観察した結果、いずれの実施例においても、ベース顆粒は実質的に崩壊しておらず、かつ界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態は実質的に維持されていた。

【0055】

なお、界面活性剤組成物、噴霧乾燥粒子は次のものを用いた。

界面活性剤組成物 1：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王（株）製、商品名：エマルゲン 108 KM（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃））

界面活性剤組成物 2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル／ポリエチレングリコール／LAS-Na／水＝42／8／42／8（重量比）の組成物（流動点は 45℃）

ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲン 108 KM）

ポリエチレングリコール（花王（株）製、商品名：K-PEG6000（平均分子量：8500、融点：60℃））

LAS-Na：ドデシルベンゼンスルホン酸（花王（株）製、商品名：ネオペレックス FS）

噴霧乾燥粒子：嵩密度 620 g/L、平均粒径 225 μm、粒子強度 320 k

g/cm^2 、組成：ゼオライト／ポリアクリル酸ナトリウム／炭酸ナトリウム／硫酸ナトリウム／水＝50／10／20／15／5（重量比）

【0056】

ここで用いた噴霧乾燥粒子は次のようにして調製した。

水480kgを攪拌翼を有した 1m^3 の混合槽に加え、水温が 55°C に達した後に、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液150kgを添加した。15分間攪拌した後に、炭酸ナトリウム120kg、硫酸ナトリウム90kgを添加した。更に15分間攪拌した後に、ゼオライト300kgを添加し、30分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は 58°C であった。

【0057】

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が 225°C で供給され、塔頂より 105°C で排出された。

【0058】

比較例1

下記の製法に従い洗剤粒子を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）にベース顆粒100重量部（20kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（解砕翼付き、チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を開始した。なお、ジャケットに 80°C の温水を10L／分で流した。そこに、 80°C の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラーI域であった。

【0059】

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子を得た。得られた洗剤粒子の組成、物性を表2に示す。

粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子は単核性洗剤粒子ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子を同一組成の実施例 1 と比較すると、溶解性は劣っていた。

【0060】

比較例 2

下記の製法に従い洗剤粒子を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 130 L、ジャケット付）にベース顆粒 100 重量部（20 kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：60 rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに 80℃の温水を 10 L/分で流した。そこに、上記 80℃の液状界面活性剤組成物 50 重量部（10 kg）を 2 分間で投入し、その後 5 分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラー II 域であった。

【0061】

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体 15 重量部（3 kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：60 rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を 1 分間行った後、28 kg の洗剤粒子を得た。この工程においても、チョッパーは回転させなかった。得られた洗剤粒子の組成、物性を表 2 に示す。

粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子は単核性洗剤粒子ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子の流動性、溶解性も劣っていた。

【0062】

比較例 3

表 2 記載の組成にて実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子を得た。但し微粉体の混合工程は実施しなかった。得られた洗剤粒子は粉末状態を呈しておらず（ペンデュラー域）、各物性値を測定することができなかった。

得られた洗剤粒子は高密度が低く、流動性も測定できない程の感触の悪い物性であった。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、製造工程を簡潔化でき、界面活性剤組成物の配合量の変動に対する洗剤粒子の物性の変動を抑えることができ、さらには洗剤粒子の流動性が良好で、且つ界面活性剤組成物の多量配合が可能な単核性洗剤粒子の製法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

界面活性剤組成物を含有する単核性洗剤粒子の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、ベース顆粒の選択により平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る単核性洗剤粒子を高収率で得る製法を提供すること。

【解決手段】

工程(A)：ベース顆粒と、該ベース顆粒100重量部に対して20～100重量部の界面活性剤組成物とを、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び工程(B)：工程(A)で得られる混合物と微粉体とを、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持しつつ混合して単核性洗剤粒子を得る工程を含む、粒子成長度が1.5以下で、嵩密度が500g/L以上である単核性洗剤粒子の製法。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000000918

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

【氏名又は名称】

花王株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095832

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区谷町2丁目8番1号 大手前M

2ビル5階 細田国際特許事務所

【氏名又は名称】

細田 芳徳

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社